

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-226757

(43)Date of publication of application : 11.09.1989

(51)Int.Cl.

C04B 24/26

(21)Application number : 63-052344

(71)Applicant : TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1988

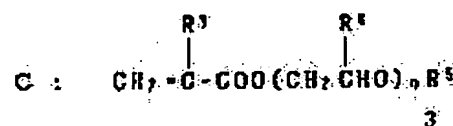
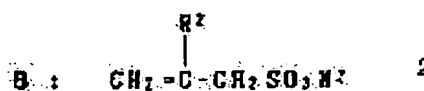
(72)Inventor : KINOSHITA MITSUO
SHIMONO TOSHIHIDE
YAMAGUCHI SHOZO
YAMAMOTO TSUNEO

(54) DISPERSING AGENT FOR CEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a dispersing agent for cement with little change with time elapsed, having large dispersing flowability, by polymerizing plural kinds of specified monomers contg. carboxyl group in an aq. soln. in a specified proportion.

CONSTITUTION: The monomers A, B and C of formulae 1W3 (where, R¹, R², R³ and R⁴ are H or CH₃, R⁵ is 1W3C alkyl group, M¹ and M² are alkali metal, alkaline earth metal, ammonium group or org. amine residue, and n is integer of 5W25) are polymerized in an aq. soln. to obtain water-soluble vinyl copolymer. At that time, the reacting proportion is monomer A/monomer B/monomer C=(10W50)/(3W25)/(30W40) (wt. ratio). The concn. of monomer in the aq. soln. is suitably 10W40wt.%, the reaction temp. is 50W70° C and the number mean mol.wt. of the obtd. copolymer is preferably 2,000W15,000. The dispersing flowability is revealed with a small amt. of the dispersing agent obtd. by using the water-soluble vinyl copolymer as main component and besides, the dispersing agent for cement with dispersing flowability having little change with time elapsed, can be obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-226757

⑪ Int. Cl.⁴

C 04 B 24/26

識別記号

庁内整理番号

F-6512-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)9月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 セメント用分散剤

⑮ 特 願 昭63-52344

⑯ 出 願 昭63(1988)3月4日

⑰ 発 明 者 木 之 下 光 男 愛知県豊川市為当町椎木308番地
 ⑰ 発 明 者 下 野 敏 秀 愛知県蒲郡市形原町下市場1番地3
 ⑰ 発 明 者 山 口 昇 三 愛知県蒲郡市水竹町松前69番地5
 ⑰ 発 明 者 山 本 常 夫 愛知県豊橋市町畑町字町畑1番地76
 ⑰ 出 願 人 竹本油脂株式会社 愛知県蒲郡市港町2番5号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 入 山 宏 正

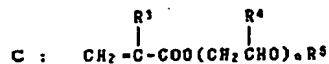
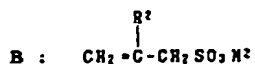
明 細 書

1. 発明の名称

セメント用分散剤

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも下記式Aで示される単量体及び下記式Bで示される単量体並びに下記式Cで示される単量体を水溶液混合して得られる水溶性ビニル共重合体であって、その反応比率が式Aで示される単量体/式Bで示される単量体/式Cで示される単量体=10~50/3~25/80~40(各重量比)である水溶性ビニル共重合体を主要成分とすることを特徴とするセメント用分散剤。



【但し、R¹, R², R³, R⁴ はH又はCH₃。R⁵は炭素数1~3のアルキル基。M¹, M² はアルカリ金

属、アルカリ土類金属、アンモニウム、又は有機アミン。nは5~25の整数。】

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はセメント用緩和剤としての分散剤に関する。

コンクリートは、セメント、砂利、砂等を水と共に練り、セメントの水和反応によって硬化させるものであるが、このとき補助剤として分散剤が多くの場合で使用される。分散剤は、水系におけるセメント粒子の分散流動をよくすることにより、作業性を向上させ、セメントの水和反応を助長し、減水効果をもたらすものであり、結果としてコンクリート等の強度を向上するものである。したがって、セメント用分散剤には、1)セメント粒子の分散流動性が大きいこと、2)水分散流動性の経時変化が少ないこと(スランプロスが少ないこと)、3)硬化体の強度低下につながる過大なエントレッドエアーを起さないこと、4)経済性がよいこと等、以上の諸特性が要求される。

本発明は、上記1)~4)の要求に応えつつ、特に高度の分散流動性を発揮して、同時に該分散流動性の経時変化を低減させることができる、改良されたセメント用分散剤に関するものである。

＜従来の技術、その問題点＞

従来、セメント用分散剤として、リグニンスルホン酸塩、オキシカルボン酸塩、ナフタリンスルホン酸ホルマリ縮合物、多環芳香族スルホン酸塩、メラミンスルホン酸ホルマリ縮合物塩等、多くの提案がある。これらにはそれぞれ、相応の特長がある反面で相応の問題点があることは周知の通りである。

一方、セメント用分散剤として、水溶性ビニル共重合体を用いる各種の提案がある（特公昭59-18338、特開昭62-70252、特開昭62-78137、特開昭62-212252、特開昭62-218950）。既に提案されている水溶性ビニル共重合体の中には初期の分散流動性に優れたものもあるが、これら従来の水溶性ビニル共重合体は分散流動性の経時変化が大きく、

またその製造過程の煩雑さ等もあって、実際のところ利用し難いという問題点がある。

＜発明が解決しようとする問題点、その解決手段＞

本発明は、水溶性ビニル共重合体について叙上の如き従来の問題点を解決し、前述した要求に応える、改良されたセメント用分散剤を提供するものである。

ところで、水溶性ビニル共重合体は各種のビニル単量体を水系で共重合させることにより製造されるが、この場合、得られる水溶性ビニル共重合体がセメント用分散剤として十分な性能を発揮するためには、セメント粒子に吸着して分散流動効果を与えるような極性基、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、ポリオキシアルキレン基等が適切な濃度比率で共重合体鎖中に存在しており、また該共重合体が適切な分子量を有すること等が要件とされている。しかしながら、一般に水溶性ビニル共重合体を水溶液重合で製造すると、セメント用分散剤としては好ましくない過大な分子量のもの

のができ易い。そこで、得られる水溶性ビニル共重合体の分子量調節のために、チオグリコール酸塩やチオグリセリンのような水溶性チオール化合物等の連鎖移動剤を用いたり、またメタノールやイソプロパノールのような低級アルコール等を溶媒の一部として用いることが知られており、更に連鎖移動剤を用いなくて分子量調節をする場合には溶媒の沸点近くまで重合温度を上げることが知られている。ところが、水溶性チオール化合物を連鎖移動剤として用いると、得られる水溶性ビニル共重合体に悪臭の残存する場合が多くて、その貯蔵中にも腐敗等を引き易く、これらを防止するためには煩雑な精製が必要である。また低級アルコールを溶媒の一部として用いると、得られる水溶性ビニル共重合体中に該低級アルコールが多量に残存するため、これらによってセメント分散剤としての効果が損なわれてしまい、これを防止するには該低級アルコールの蒸留除去が必要になって、経済的に著しく不利である。更に重合温度を溶媒の沸点近くの高温で行なうと、重合熱や重合

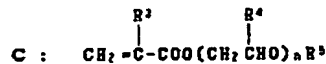
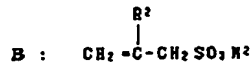
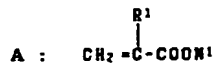
反応速度の制御が極めて困難となるため、作業性や安全性に欠け、得られる水溶性ビニル共重合体の品質バラツキや品質不良を引き起す。

上記のような知見を得て本発明者らは、セメント分散剤として好適な分子量を有する水溶性ビニル共重合体を製造する目的で、分子量調節手段について更に追究した結果、共重合単量体として他のスルホン酸系ビニル単量体を用いる場合には全く効果が得られないが、共重合単量体としてアリルスルホン酸塩又はメタリルスルホン酸塩を適量量用いて水溶性ビニル共重合体の水溶液重合を行なうと、分子量調節のための前述したような特別の操作をしなくても、得られる水溶性ビニル共重合体の分子量を適宜に調節することができ、その上該アリルスルホン酸塩又はメタリルスルホン酸塩が重合反応に一部関与することによって得られる水溶性ビニル共重合体中にスルホン酸基を適度に導入することもでき、かくして一方で所望の分子量を有しつつ同時に他方で他の極性基との比率を適度に有する水溶性ビニル共重合体とすること

により、分散流動性の向上とその経時変化の軽減とを両立させ得ることを見出し、本発明に到達したのである。

すなわち本発明は、

少なくとも下記式Aで示される単量体及び下記式Bで示される単量体並びに下記式Cで示される単量体を水溶液重合して得られる水溶性ビニル共重合体であって、その反応比率が式Aで示される単量体/式Bで示される単量体/式Cで示される単量体=10~50/3~25/80~40(各重量比)である水溶性ビニル共重合体を主要成分とするセメント用分散剤に係る。



【但し、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はH又は CH_3 、 R^5 は炭素数1~3のアルキル基、 N^1, N^2 はアルカリ金

属、アルカリ土類金属、アンモニウム、又は有機アミン。 n は5~25の整数。】

本発明において、式Aで示される単量体としては、アクリル酸やメタクリル酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルカノールアミン塩等がある。また式Bで示される単量体としては、アリルスルホン酸やメタリルスルホン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルカノールアミン塩等がある。更に式Cで示される単量体としては、メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、イソプロポキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、又はエトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル基封鎖ポリアルキレングリコールと、アクリル酸又はメタクリル酸とのエステル化物であって、ポリアルキレングリコールの付加モル数が5~25であり、且つ水又は温水に可溶なものが用いられる。この場合、上記エステル化物を水又は温水に充分可溶なも

のとするために、ポリアルキレングリコール鎖中の親水性のポリエチレングリコール鎖の比率や付加モル数を上記範囲内で適宜選択する。

また本発明において、水溶性ビニル共重合体を製造するための各単量体の反応比率を、式Aで示される単量体/式Bで示される単量体/式Cで示される単量体=10~50/3~25/40~80(各重量比)とする。各単量体の反応比率が上記の範囲から外れると、得られる水溶性ビニル共重合体をセメント用分散剤として使用した場合に、分散流動性が不足したり、スランブロスが大きくなったり、空気量が過大になったりして、所期の効果が発揮されない。より好ましい効果を発揮させるためには、式Aで示される単量体/式Bで示される単量体/式Cで示される単量体=20~35/5~15/55~75(各重量比)とするのがよい。

各単量体の中では特に、式Bで示される単量体得られる水溶性ビニル共重合体の分子量調節及びその性能上極めて重要である。式Aや式Bで示

される単量体だけからなるビニル共重合体では、ある程度の分散流動性を示すものの、その経時変化が大きく、実用上大きな難点となるのに対し、これらに式Bで示される単量体が含まれるビニル共重合体すなわち本発明における水溶性ビニル共重合体は、分散流動性が大きく、しかもその経時変化が極めて少ないからである。

本発明における水溶性ビニル共重合体は、以上説明したような各単量体をそれぞれ所定割合で反応させて得られるものであるが、この際、本発明の効果を損なわない範囲内で、合目的的に他の単量体を反応させてもよい。例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸エステル等であるが、これらは通常、全単量体の10重量%以下で使用する。

ここで本発明における水溶性ビニル共重合体の製造方法について説明する。先ず、所定の比率で式A及び式B並びに式Cで示される各単量体を水に加えて均一に溶解又は分散させ、単量体を10~40重量%含む水溶液を調製する。次に、ラジ

カル重合開始剤の水溶液を加えて、窒素ガス雰囲気下に、50～70℃で3～5時間攪拌を続けることにより重合が完結する。この際、式Bで示される単量体が分子量調節作用を有する連鎖移動剤としての働きを示すため、重合開始後に急激な温度上昇をもたらすことなく、重合が穏便に進行する。したがって、簡便な操作で重合反応と分子量の調節を行なうことができ、また特別な精製を行なう必要もないため、セメント用分散剤として品質の安定したものが経済的に得られるのである。

かくして製造される水性ビニル共重合体は、上記の如く式Bで示される単量体の反応比率によってその分子量を任意に設定し得るもので、通常は数平均分子量2000～15000(GPC法、ポリエチレングリコール換算、以下同じ)のものであるが、3000～10000の範囲とするのが好ましい。分子量が大きすぎると、分散流動性が低下する傾向を示し、また分子量が小さすぎると、分散流動性の経時変化が起き易くなる傾向を示す。

限定されるというものではない。

<実施例等>

・製造例

アクリル酸46部(重量部、以下同じ)、メトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート(エチレンオキサイド付加モル数 $n=9$)120部、及びメタリルスルホン酸ナトリウム20部を温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに仕込み、更に水350部を投入した。次いで、48%水酸化ナトリウム水溶液43部を投入して均一に溶解し、系のPHを7.7に調整した後、雰囲気窒素置換した。そして、系の温度を温水浴にて55℃に保ち、過硫酸アンモニウムの20%水溶液20部を一度に投入して重合を開始し、4時間反応を継続して重合を完結した。その後、48%水酸化ナトリウム水溶液10部を投入して完全中和を行ない、数平均分子量4800のビニル共重合体(実施例1)を得た。

同様にして、第1表記載の各ビニル共重合体を

本発明に係るセメント用分散剤は、以上説明した水性ビニル共重合体を主要成分とするもので、これを単独で含むものであってもよいし、或は合目的的に他の成分を含むものであってもよい。かかる他の成分としては例えば、空気量調整剤、凝結促進剤、凝結遅延剤、膨張剤、防腐剤等の他に、従来公知のセメント用分散剤等がある。

そして本発明に係るセメント用分散剤は、セメントに対し、固形分換算で通常0.01～2重量%、好ましくは0.05～0.5重量%の割合で使用される。使用量が少なすぎると、分散流動性が低下し、ワーカビリティの改良効果が不十分となり、また使用量が多すぎると、分離したり、硬化不良を起したりすることがある。

本発明に係るセメント用分散剤は、各種ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメント、各種混合セメント等に適用することができる。

以下、本発明の構成及び効果をより具体的に示するため実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に

得た。

第1表

区 分	単量体及びその反応比（重量%）										分子量
	式 A 相当分		式 B 相当分		式 C 相当分				その他		
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	
実施例 1	30			10	60						4800
2		18		10	72						6200
3		30		10	60						4000
4		35		10	55						3500
5		30	10		60						5300
6		30		5	85						8500
7		35		15		50					5000
8	20			20			60				2700
9	30		3					87			10700
10		30		10	55				5		3800
比較例 1	30				70						17000
2		30			70						16000
3				20			80				5500
4	80			20							2600
5		30			65				5		16800
6	30			30	40						1500
7		30			60					10	22000

注) 第1表において、

a: アクリル 酸ナトリウム 塩

b: メタクリル 酸ナトリウム 塩

c: アクリル アミド 酸ナトリウム 塩

d: メタクリル アミド 酸ナトリウム 塩

e: メトキシエタ(α=9)エチレングリコールメタクリレート

f: メトキシエタ(α=23)エチレングリコールメタクリレート

g: エトキシエタ(α=15)エチレングリコールメタクリレート

h: メトキシエタ(α=12)エチレン/エタ(α=3)プロピレングリコールメタクリレート

i: アクリル 酸アミド

j: スチレンスルホン 酸ナトリウム 塩

・試験方法

第1表に記載した各ビニル共重合体を使用し、次の配合条件及び方法でコンクリート試験を行なって、スランプと空気量、これらの経時変化、及び圧縮強度を測定した。結果を第2表(実施例)及び第3表(比較例)に示した。

・配合条件

普通ポルトランドセメント(小野田社製普通ポ

ルトランドセメントと住友社製普通ポルトランドセメントの等量混合物)を320Kg/m³、細骨材(大井川砂、比重2.62)を854Kg/m³、粗骨材(鉢地山碎石、比重2.65)を975Kg/m³(細骨材率47%)とし、また単位水量を165Kg/m³(水/セメント比=52%)とした。

セメント用分散剤は、各例いずれも目標スランプ値が21cmとなるように、セメントに対し固形分換算で0.60重量%以下の範囲で添加した。また空気量調整は、各例いずれも目標空気量が4~6%となるように、AE調整剤(竹本油脂社製のAE-200又はAE-300)を使用することにより行なった。

・方法

全材料(練り混ぜ量40L)を上記の配合条件下、第2表及び第3表に記載の通り60L攪拌ミキサーに投入し、20r.p.m.×3分間練り混ぜを行ない、均一状態とした。練り上がり直後にサンプリングして、そのスランプ及び空気量を20℃×80%RHの調湿下で測定した。引き続き5r.

p.m.×60~90分間練り混ぜ、サンプリングして、同様にそのスランプ及び空気量を測定した。また練り上がり直後にサンプリングしたコンクリートについて、1週及び4週後の圧縮強度を測定した。尚、スランプ、空気量、及び圧縮強度の測定は、JIS-A1101、JIS-A1128、及びJIS-A1108に準拠して行なった。

第2表 (実施例)

区分	分散剤 (%)	直 後		60分後		90分後		スラップ 残存率 (%)	圧縮強度 (Kg/cm ²)	
		スラップ (cm)	空気 量(%)	スラップ (cm)	空気 量(%)	スラップ (cm)	空気 量(%)		1週	4週
1	0.22	20.8	4.2	20.1	4.7	19.0	3.9	91.3	292	430
2	0.24	21.3	4.0	20.8	4.0	18.1	4.3	85.0	301	440
実 3	0.17	21.7	4.5	21.3	4.6	20.8	4.5	95.8	305	445
4	0.20	21.2	4.9	20.0	4.7	18.8	4.3	89.0	280	428
施 5	0.20	21.4	4.1	20.2	4.3	19.7	4.0	92.1	287	422
6	0.28	21.1	4.6	20.7	4.2	19.4	4.7	91.9	295	430
例 7	0.25	20.9	4.8	20.2	4.5	18.9	4.0	90.3	298	434
8	0.22	21.5	4.8	20.4	4.9	18.5	4.7	86.0	293	428
9	0.30	20.5	4.7	19.8	4.8	19.1	4.2	93.1	298	425
10	0.20	21.2	4.8	18.9	4.5	18.6	4.3	87.7	298	435

第3表 (比較例)

区分	分散剤 (%)	直 後		60分後		90分後		スラップ 残存率 (%)	圧縮強度 (Kg/cm ²)	
		スラップ (cm)	空気 量(%)	スラップ (cm)	空気 量(%)	スラップ (cm)	空気 量(%)		1週	4週
1	0.35	21.3	4.5	14.8	4.7	13.8	4.3	64.8	275	410
2	0.30	21.8	4.8	16.7	4.7	14.9	4.8	68.3	270	403
比 3	0.60	20.7	4.7	12.8	4.5	10.1	4.2	48.8	272	407
4	0.50	21.2	4.2	11.8	4.2	8.8	4.3	48.2	253	373
較 5	0.30	21.3	4.7	17.4	4.6	14.5	4.4	88.1	278	418
6	0.27	21.9	4.1	15.8	4.1	10.3	4.3	47.0	279	420
例 7	0.45	21.5	4.3	16.3	4.1	15.8	4.0	75.8	280	421
8	0.50	21.3	4.8	14.1	4.5	12.0	4.1	58.3	289	440
9	0.50	21.8	4.9	12.3	4.1	10.8	3.8	49.5	302	443
10	0.40	21.2	4.7	12.5	4.2	11.5	3.8	54.2	301	441

注) 第2表及び第3表において、

セメント用分散剤の添加量：セメントに対する
固形分換算値。

スラップ残存率：{90分後スラップ/練り上
がり直後スラップ} × 100。

比較例8の分散剤：リグニンスルホン酸塩

比較例9の分散剤：ナフタレンスルホン酸塩-ホルマリン縮合物

比較例10の分散剤：ナリンスルホン酸塩-ホルマリン縮合物
<発明の効果>

第3表に対する第2表の結果からも明らかなように、以上説明した本発明には、適正な空気量と良好な圧縮強度を与えつつ、少ない使用量で優れた分散流動性を発現し、しかも該分散流動性の経時変化も少ないという効果がある。その上、製造が簡便にして経済的であり、工業上安定した品質のものが得られるという効果がある。

特許出願人 竹本油脂株式会社

代理人 弁理士 入 山 宏 正

平成 2.2.19 発行

手 続 補 正 書



平成 1年10月26日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 63 年特許願第 52344 号 (特開平
1-226757 号, 平成 1 年 9 月 11 日
発行 公開特許公報 1-2268 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (1)

Int. Cl. 1	識別 記号	庁内整理番号
C04B 24/26		P-6602-4G

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第 52344号
2. 発明の名称 セメント用分散剤
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 愛知県岡崎市港町2番5号
名 称 竹 本 油 脂 株 式 会 社
代 表 者 竹 本 泰 一
4. 代理人
〒460
住 所 愛知県名古屋市中区栄5丁目8番14号
万国ビル3階
氏 名 (8179) 弁理士 入 山 宏 正
電話 052-254-1688
5. 補正命令の日付 (自発)
6. 補正の対象 発明の詳細な説明の欄
7. 補正の内容 次頁以下記載の通り

7. 補正の内容

(1)明細書第13頁第3行~第14頁第1行に記
載された製造例を、次のように補正します。

「

・製造例1

アクリル酸48部(重量部、以下同じ)、メト
キシポリエチレングリコールモノメタクリレ
ート(エチレンオキサイド付加モル数 $n=9$)12
0部、及びメタリルスルホン酸ナトリウム20部
を温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び攪
拌機を備えた四つ口フラスコに仕込み、更に水3
50部を投入した。次いで、48%水酸化ナトリ
ウム水溶液43部を投入してアクリル酸を中和し
た。中和後の系のPHは7.7であった。雰囲気
を窒素置換した後、系の温度を温水浴にて55℃
に保ち、過硫酸アンモニウムの20%水溶液20
部を一度に投入して重合を開始し、4時間反応を
継続して重合を完結した。その後、48%水酸化
ナトリウム水溶液10部を投入して、反応によっ
て生成した酸性副生物の中和を行ない、数平均分

子量4800(GPC法、ポリエチレングリコー
ル換算、以下同じ)のビニル共重合体(実施例1
)の35重量%水溶液を得た。

得られたビニル共重合体の水溶液100gをエ
バポレータによって50重量%にまで濃縮した後
、500mlのイソプロピルアルコール中に投入し
て共重合体を沈澱させた。沈澱を濾別し、100
mlのイソプロピルアルコールで2回洗浄した後、
真空乾燥して、精製したビニル共重合体を得た。
精製したビニル共重合体を分析した結果、カルボ
キシル価は179、元素分析によるイオウ含有量
は1.95重量%であった。これらの分析結果か
ら算出されるビニル共重合体中の各モノマーの重
量%は、アクリル酸ナトリウム30重量%、メタ
リルスルホン酸ナトリウム10重量%、及びメト
キシポリ($n=9$)エチレングリコールメタクリ
レート60重量%であった。

・製造例2

メタクリル酸ナトリウム67.4部、メトキシ
ポリエチレングリコールメタクリレート(エチレ

ンオキサイド付加モル数 $n = 23$) 100部、及びメタリルスルホン酸ナトリウム32部を温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに仕込み、更に水345部を投入して均一に溶解した。雰囲気を窒素置換した後、系の温度を温水浴にて60℃に保ち、過硫酸アンモニウムの20%水溶液20部を一度に投入して重合を開始し、210分間反応を継続して重合を完結した。その後、48%水酸化ナトリウム水溶液18部を投入して、反応によって生成した酸性重合体の中和を行ない、数平均分子量5000のビニル共重合体(実施例7)の35重量%水溶液を得た。

得られたビニル共重合体の水溶液について製造例1と同様に精製を行ない、精製したビニル共重合体を分析した結果、カルボキシル価は182、イオウ含有量は2.9重量%であって、ビニル共重合体中の各モノマーの重量%は、メタクリル酸ナトリウム35重量%、メタリルスルホン酸ナトリウム15重量%、及びメトキシポリ($n = 23$

)エチレングリコールメタクリレート50重量%であった。

以下同様にして、第1表記載の各ビニル共重合体を得た。